



⑪

# Offenlegungsschrift 23 46 787

⑫

Aktenzeichen: P 23 46 787.0-44

⑬

Anmeldetag: 17. 9. 75

⑭

Offenlegungstag: 27. 3. 75

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒ ㉓

㉔

Bezeichnung:

Schwer entflammbare lineare Polyester, sowie geformte Gebilde daraus

○

Zusatz in:

P 24 54 189.7

㉕

Anmelder:

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brining,  
6000 Frankfurt

㉖

Erfinder:

Kleiner, Hans-Jerg, Dipl.-Chem. Dr., 6232 Bad Soden;  
Finke, Manfred, Dipl.-Chem. Dr., 6239 Fischbach;  
Bollert, Ulrich, Dipl.-Chem. Dr., 6239 Driedenbergen;  
Herwig, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 6232 Neuenhain

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

2346787

FABRIKATIONSGESELLSCHAFT AG., vormals Meister Lucius & Brüning

Aktenzeichen:

- HOE 73/F 289 u H

Datum: 14. September 1973

- Dr.ME/Ga

"Schwer entflammbare lineare Polyester sowie geformte Gebilde daraus"

=====

Die Erfindung bezieht sich auf schwer entflammbare synthetische lineare Polyester, welche mit Carboxyphosphonsäuren modifiziert sind, sowie auf geformte Gebilde aus diesen modifizierten Polyestern.

Geformte Gebilde wie Fäden und Fasern aus linearen Polyestern, welche phosphorhaltige Verbindungen im Polymermolekül enthalten, sind bekannt. Als phosphorhaltige Modifikationsverbindungen wurden hier insbesondere verschiedene Säuren des Phosphors und deren Derivate, darunter auch Phosphon- und Phosphinsäuren, verwendet. So sind in der DAS 1 243 819 Fäden und Fasern aus mit Phosphonsäureestern modifizierten Polyestern beschrieben; die Fäden und Fasern sind mit basischen und Dispersionsfarbstoffen gut färbbar und außerdem wenig pillend.

Phosphon- und Phosphinsäuren bzw. deren Ester werden bei den in der DOS 1 520 079 sowie der DOS 1 595 598 offenbarten Verfahren zur Herstellung faserbildender linearer Polyester zugesetzt und in die Polymerketten eingebaut. Der Zweck dieser Modifikation ist auch hier in erster Linie die Verbesserung der Färbbarkeit der entsprechenden Fäden und Fasern.

509813/0936

Nichts anderes bezweckt die Polyestermodifizierung mit Bis-(p-carboxyphenyl)-phosphinsäure bei dem in der DAS 1 232 343 beschriebenen Verfahren.

Es ist jedoch auch bekannt, daß phosphorhaltige Verbindungen enthaltende Polyester flammwidrige Eigenschaften besitzen können. So sind aus der FR-PS 1 196 971 Copolyester mit Phosphonsäureanteilen bekannt, welche flammfest und hitzebeständig sind. Diese Copolyesterprodukte können als Flammschutz- und Imprägniermittel, als Klebstoffe, Lacke und Imprägnationsstoffe für Papier und Textilien sowie als Zwischenprodukte verwendet werden. Dagegen ist ein Verspinnen zu Fäden und Fasern nicht möglich, da der Phosphorgehalt eine Versprödung der Produkte bewirkt.

Weiterhin ist vorgeschlagen worden, flammwidrige Polyester dadurch herzustellen, daß man Alkylen-, Arylen- oder Aralkylen-di-phosphinsäuren, welche noch andere Heteroatome wie F, Cl, Br, O und S enthalten können, in die Polyesteroleküle einkondensiert; diese Polyester sind zu Fäden und Fasern sowie zu Formkörpern verarbeitbar (Patentanmeldung P 22 36 037.8, P 23 28 343.4, P 22 36 038.9 und P 22 36 039.0). Nicht ganz einfach ist hier aber die Einkondensation der Diphosphinsäuren wegen deren zum Teil nicht unerheblichen Flüchtigkeit bei den Kondensationstemperaturen. Deswegen verwendet man da zur Einkondensation häufig die nicht flüchtigen Oligomeren der Diphosphinsäuren mit Diolen, wozu man natürlich diese Oligomeren herstellen muß.

Schließlich hat man flammwidrige Polyester auch schon dadurch hergestellt, daß man in die Polyester Phos..

phorverbindungen, welche nicht in die Polymerketten eingebaut werden, inkorporierte. Nach den beiden JA-Auslegeschriften 7 142 230 und 7 142 231 hat man als solche Additive bestimmte Phosphorsäureester von halogenhaltigen aromatischen Dihydroxyverbindungen, und nach der BE-PS 769 229 spezielle Polyphosphonate und Poly(phosphonat-phosphate) verwendet. Wenngleich der Einsatz dieser Additive zu guten, allerdings nicht permanenten Flammsechzeigenschaften führt, sind doch einige Nachteile nicht zu übersehen. Diese sind vor allem durch die erhebliche Migrationsfähigkeit der Additive in den Polymeren bedingt. Einerseits kommt dadurch eine gewisse Toxizität der entsprechenden Polymeren-Produkte zustande, andererseits aber auch eine verhältnismäßig leichte Auswaschbarkeit der Additive, etwa bei der Chemischreinigung entsprechender Faserartikel. Durch das Auswaschen der Additive verlieren die Polymeren-Produkte dann natürlich ihre flammwidrigen Eigenschaften.

Bei der Faserherstellung bedingen die Additive wegen ihrer Migration an die Oberfläche der Polymerenschnitzel während deren Trocknung häufig ein Verkleben der Schnitzel. Vor allem die aus der BE-PS 769 229 bekannten ziemlich hochviskosen polymeren Additive sind wegen ihrer Viskosität auch ziemlich schwierig völlig homogen mit den Polyestern zu vermischen und führen außerdem noch zu unerwünscht hohen Diglykolgehalten, sofern sie noch während der Polyesterbildungsreaktion zugesetzt werden.

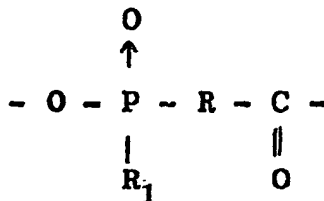
Gegenüber den Polymeren, welche P-Verbindungen in die Kettenmoleküle eingebaut enthalten, sind die Polymeren mit den entsprechenden Additiven auch schlechter färbbar.

Sogar roter Phosphor wurde als Additiv zur Erzeugung flammwidriger und selbstverlöschender Eigenschaften von Polyesterfasern und -fäden bereits verwendet (DOS 2 148 348).

Solche Fäden und Fasern sind dann zwar ausreichend flammwidrig oder selbstverlöschend, doch werden durch die Inkorporation des roten Phosphors keine weißen - und somit nur beschränkt einsatzfähige - Produkte erhalten.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde durch Verwendung eines geeigneten, die Flammwidrigkeit bewirkenden Modifikationsmittels, permanent schwer entflammbare lineare Polyester zu schaffen, die sich zu Fäden und Fasern mit gegenüber den Fäden und Fasern aus den entsprechenden nicht modifizierten Polyestern nicht merklich verschlechterten textilen Eigenschaften verspinnen sowie zu brauchbaren Folien und Formkörpern verarbeiten lassen. Das Modifikationsmittel sollte außerdem während der Einkondensation nicht flüchtig sein.

Diese Aufgabe wurde durch die erfindungsgemäßen linearen Polyester gelöst. Diese bestehen aus Dicarbonsäure- und Diolkomponenten sowie phosphorhaltigen Kettengliedern und sind dadurch gekennzeichnet, daß die phosphorhaltigen Kettenglieder Struktureinheiten der Formel



sind, welche etwa 3 bis 20 Molprozent der Säurekomponente des Polyesters ausmachen, wobei in der Formel

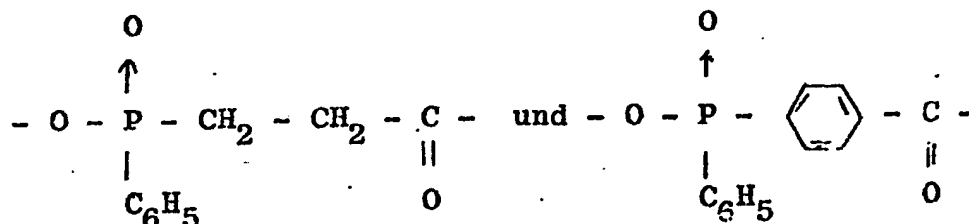
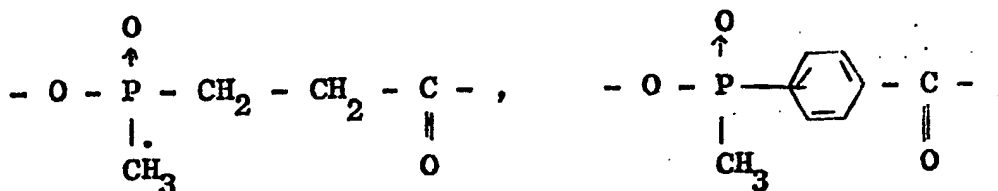
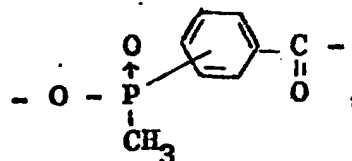
R = gesättigter offenkettiger oder cyclischer Alkylenrest mit 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen oder ein Arylen- oder Aralkylenrest (also etwa  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_{11}-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$  etc.)

und

R<sub>1</sub> = ein Alkylrest mit bis zu 6 C-Atomen, ein Aryl- oder Aralkylrest (also etwa  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , n- und i- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$  etc.).

Bevorzugt sind als phosphorhaltige Kettenglieder Struktureinheiten der vorstehenden Formel mit

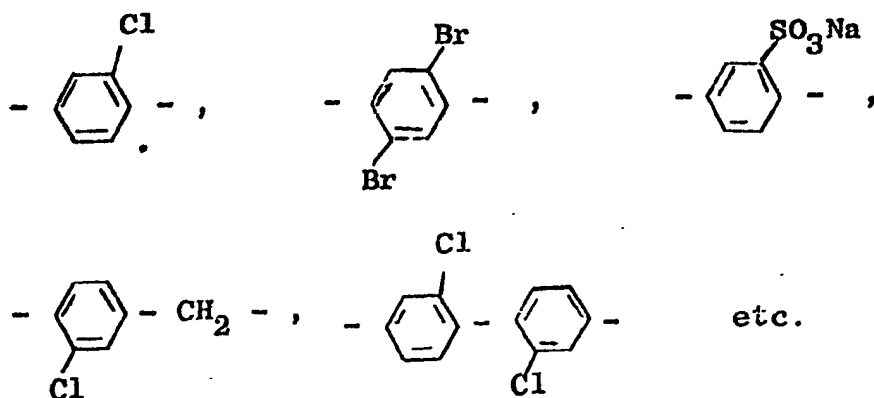
R =  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  oder  $\text{C}_6\text{H}_4$  und  
R<sub>1</sub> =  $\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5$ , also:



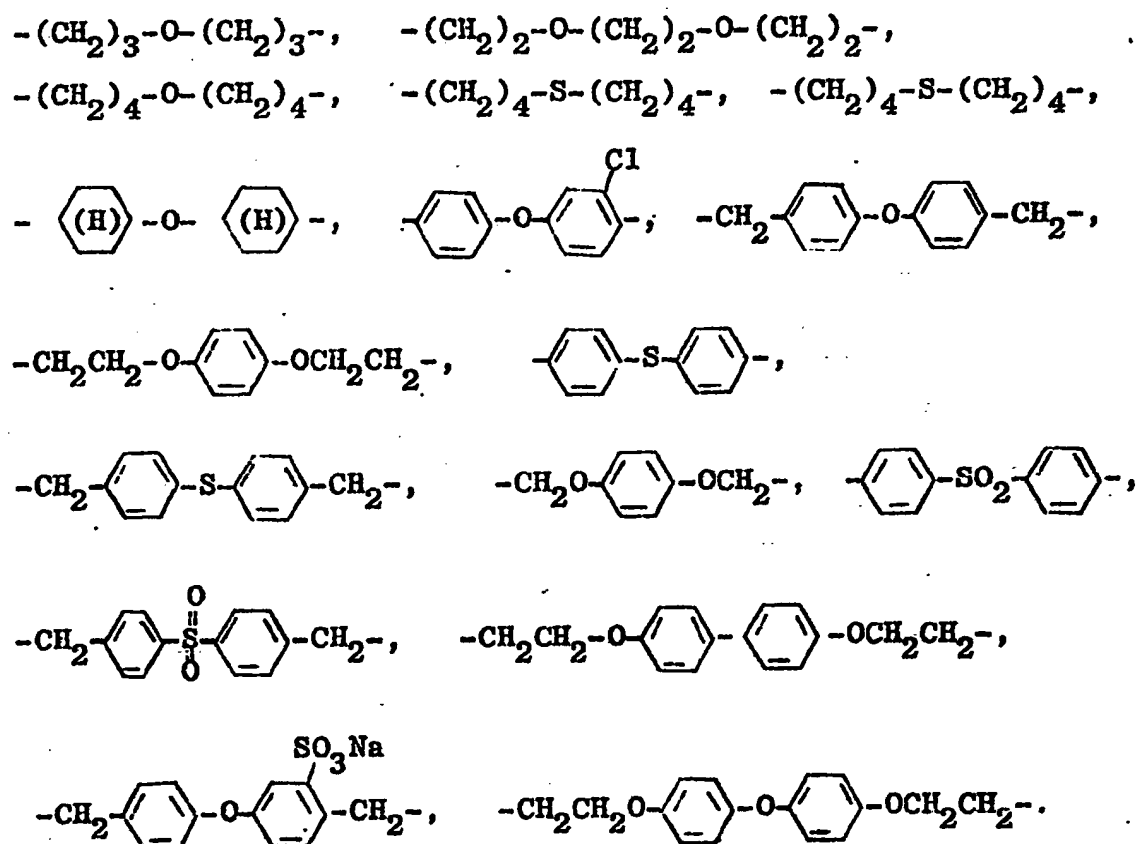
Sowohl der Rest R als auch der Rest  $R_1$  können noch 1 oder mehrere Heteroatome enthalten. Die Heteroatome sind vorzugsweise vor allem Halogen- (F, Cl, Br), Sauerstoff- und Schwefelatome und können sowohl seiten- als auch kettenständig sein, wobei die Kettenständigkeit bevorzugt ist. Kettenständigkeit heißt hier Glied einer aus C-Atomen bestehenden Kette; wegen der Einwertigkeit der Halogenatome scheiden diese als kettenständige Glieder natürlich aus, und es kommen hier in erster Linie nur O- und S-Atome in Frage. N-Atome, welche in Form von -NH- oder -NR'-Gruppen ( $R'$  = organischer Rest) als Kettenglieder ebenfalls möglich sind, sind weniger bevorzugt, da N-Verbindungen bekanntermaßen während der Polykondensation häufig Anlaß zu unerwünschten Verfärbungen geben.

Die S-Atome können in der Kette als Sulfid-, Sulfoxid- oder Sulfongruppen, an der Kette oder am aromatischen Ring hauptsächlich als Sulfonatgruppen vorhanden sein.

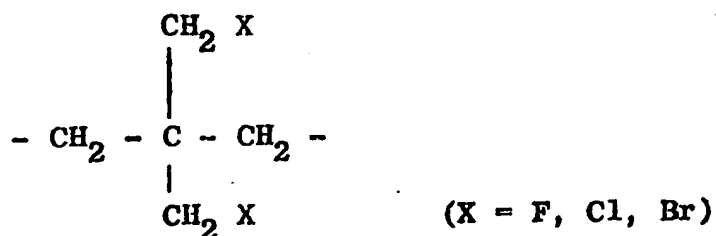
Als Heteroatome enthaltende Reste R seien in beispielhafter Weise angeführt:



und mit O- und S-Atomen in kettenständiger Stellung:



Falls R = gesättigter offenkettiger oder cyclischer Alkylenrest, kommt eine Halogensubstitution nur dann in Frage, wenn die Verbindungen unter den Polyesterherstellungsbedingungen nicht oder nur in geringem Maß Halogenwasserstoff abspalten. Geeignete derartige halogensubstituierte Alkylenreste sind beispielsweise der Rest



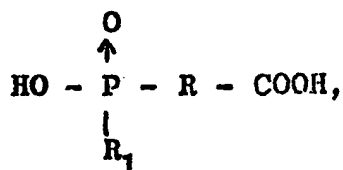
oder perfluorierte Alkylenreste.



Der Rest  $R_1$  kann in ähnlicher Weis Heteroatome enthalten, wobei hier vor allem Halogenatome und die Sulfonatgruppe als Substituenten in Frage kommen. Es seien hier in beispielhafter Weise genannt:  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$  etc.

Zu den linearen Polyestern, welche die erwähnten speziellen Struktureinheiten als Kettenglieder enthalten, kommt man auf folgende Weise. Man setzt die für die Herstellung hochmolekularer - insbesondere faser- und filmbildender - linearer Polyester befähigten üblichen Ausgangsstoffe in an sich bekannter Weise um, wobei man vor, während oder kurz vor Ende der Polykondensation bifunktionelle Carboxyphosphinsäuren, welche ggf. weitere Heteroatome enthalten, und/oder deren Ester mit einem niederen Alkohol von insbesondere 1 bis 4 C-Atomen oder mit dem Diol zusetzt, welches auch die Diolkomponente des Polyesters bildet. Auch die Oligomeren der genannten Carboxyphosphinsäure-Diolester können eingesetzt werden. Ebenso ist es möglich, die cyclischen Anhydride der Phosphincarbonsäuren, welche sich leicht bilden und gut zugänglich sind, zu verwenden. Die Menge der Carboxyphosphinsäurekomponente soll ca. 3 - 20 Mol-% der gesamten Säurekomponente ausmachen.

Die hier verwendeten Carboxyphosphinsäuren besitzen die Formel



worin R und  $R_1$  die vorher angegebene Bedeutung haben.

Als Dicarbonsäure-Ausgangsstoffe werden - entweder in freier oder in mit niederen aliphatischen Alkoholen (mit vorzugsweise 1-4 C-Atomen, insbesondere  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) veresterter Form - außer der bevorzugten Terephthalsäure auch andere Dicarbonsäuren, vorzugsweise als Cokomponenten, verwendet. Infrage kommen hier beispielsweise Isophthalsäure, 5-Sulfoisophthalsäure, 5-Sulfopropoxyisophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, Diphenyl-p,p'-dicarbonsäure, p-Phenylendiessigsäure, Diphenyloxid-p,p'-dicarbonsäure, Diphenoxyalkan-dicarbonsäuren, trans-Hexahydroterephthalsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, 1,2-Cyclobutandicarbonsäure etc.

Als Diolkomponenten kommen neben dem Äthylenglykol z.B. Propandiol-1,3, Butandiol-1,4 und die höheren Homologen des Butandiols-1,4 sowie weiterhin 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1,4-Cyclohexandimethanol etc., auch als Cokomponenten, in Frage.

Wenn man außer der Terephthalsäure noch andere von den genannten Dicarbonsäuren einsetzt, werden vorzugsweise nicht wesentlich mehr als etwa 10 Molprozent der Gesamtsäurekomponente verwendet. In ähnlicher Weise wird bei der Zusammensetzung der Diolkomponente verfahren. Wenn hier z.B. außer dem Äthylenglykol noch weitere Diole als Cokomponenten eingesetzt werden, beträgt deren Menge vorzugsweise ebenfalls nicht wesentlich mehr als 10 Molprozent der gesamten Diolkomponente.

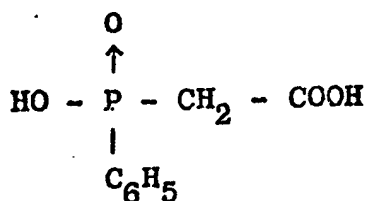
Falls man von den freien Dicarbonsäuren und Diolen ausgeht, wird, wie für diese Reaktionspartner üblich, zunächst direkt verestert und dann polykondensiert. Geht man von den Dicarbonsäureestern anstelle der freien Dicarbonsäuren aus - insbesondere von den Dimethylestern - so wird, wie üblich, zu-

nächst ungeestert und dann ebenfalls polykondensiert, jeweils unter Verwendung der hierfür üblichen Katalysatoren.

Selbstverständlich können während der Polyesterherstellung neben den gängigen Katalysatoren auch übliche Zusatzmittel (Ver-netzungsmittel, Mattierungs- und Stabilisierungsmittel, Nukleierungsmittel, Farb- und Füllstoffe etc.) zugesetzt werden.

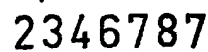
Die vor, während oder kurz vor Ende der Polykondensation zugegebenen bifunktionellen Carboxyphosphinsäuren, welche noch weitere Heteroatome enthalten können, oder deren Ester oder cyclischen Anhydride können auf folgende Weise hergestellt werden:

Diejenigen Carboxyphosphinsäuren, welche zwischen P-Atom und COOH-Gruppe nur 1 C-Atom besitzen, erhält man beispielsweise nach der von H.G. Hennig und G. Hilgetag in J. Prakt. Chem. 29, 86 ff (1965) beschriebenen Reaktion, ausgehend von  $\alpha$ -Cl oder  $\alpha$ -Br-Essigsäurealkylestern und Phosphonigsäurealkylestern. Etwa die Carboxymethyl-phenylphosphinsäure



ist auf diesem Wege zugänglich.

Wenn R = eine Alkylengruppe mit 2 oder mehr C-Atomen, verfährt man zweckmäßig nach dem Schema der von V.K. Chajrullin et al etwa in Ž. obšč. Chim. 37 (1967) Nr. 3, S. 710-714 beschriebenen Reaktion, ausgehend von Dichlorphosphinen und ungesättigten Carbonsäuren, also beispielsweise:



Aus ungesättigte Säuren werden in erster Linie Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure verwendet.

Die Carboxyphosphinsäuren mit einem aromatischen Rest (R = Arylen) zwischen P und COOH-Gruppen kann man etwa nach dem Prinzip des von L.D. Quin et al in J. Org. Chem. 27, 4120 (1962) beschriebenen Verfahrens oder nach dem Verfahren der gleichzeitig eingereichten Patentanmeldung P (interne Nummer HOE 73/F 288) herstellen.

Bei diesem Verfahren werden Halogenbenzoesäureester mit Phosphonigsäure-diestern nach dem Prinzip einer Arbusov-Reaktion umgesetzt. Die entstehenden Carboxylalkylphosphinsäureester können beispielsweise durch starke anorganische Säuren oder Basen verseift werden.

Carboxyphosphinsäuren mit R = Aralkylen können analog der BE-PS 601 710 aus Carboxybenzylhalogeniden und Phosphonigsäureestern mit anschließender Verseifung der Estergruppen zu den freien Säuren hergestellt werden.

Die Carboxyphosphinsäuren bzw. deren Ester oder cyclischen Anhydride sind im Gegensatz etwa zu verschiedenen Diphosphinsäuren bei den Bedingungen der Polyesterbildungsreaktion nicht flüchtig und so vollständig und gut einkondensierbar.

Im Polyesterendprodukt ist dann die phosphororganische Struktureinheit statistisch im Makromolekül verteilt. Die Carboxyphosphinsäure-Einheiten können infolge dieser statistischen Verteilung gelegentlich auch als Endgruppen vorliegen. Um die gewünschte Flammwidrigkeit zu gewährleisten, sind bei Formmassen mindestens etwa 0,5 Gewichtsprozent, bei Fasern und Fäden mindestens etwa 1 Gewichtsprozent Phosphor im Polyester erforderlich. Die Flammseigenschaften werden noch

verbessert, wenn die P-haltigen Kettenglieder in den Polyester als Heteroatome Halogene enthalten.

Die fertig kondensierten Polyester werden dann wie üblich zu Fäden und Fasern versponnen, verstreckt und nachbehandelt oder auch zu Folien extrudiert oder in bekannter Weise durch Verpressen, Spritzguß oder Extrusion zu Formkörpern verarbeitet. Besonders vorteilhaft sind die Fäden, Fasern, Folien und Formkörper, welche als Dicarbonsäurekomponente hauptsächlich Terephthalsäure und als Diolkomponente hauptsächlich Äthylenglykol enthalten. Alle diese geformten Gebilde sind ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

Die Fasern und Fäden weisen sehr gute und permanente flammwidrige oder selbstverlöschende Eigenschaften auf. Sie besitzen einen guten Weißgrad und sind mit Dispersionsfarbstoffen sehr gut, mit Säurefarbstoffen in mittleren bis tiefen Farbtönen färbbar. Wenn die P-haltigen Kettenglieder noch Sulfonatgruppen enthalten, ist auch eine Färbbarkeit mit basischen Farbstoffen gegeben. Der Diglykolgehalt der Polyester ist nur geringfügig erhöht; die Reißfestigkeit der Fasern und Fäden, Glasumwandlungspunkt, Schmelzpunkt etc. entsprechen ungefähr den Werten, die auch die zugrunde liegenden, nicht modifizierten Polyester besitzen.

Das Anwendungsgebiet der Fasern und Fäden ist überall da gegeben, wo keine leicht brennbaren Textilien und technischen Artikel vorhanden sein dürfen, also etwa in Planenstoffen, Teppichen, Gardinen etc. Die Fäden lassen sich auch als die eine Komponente in Bikomponentenfäden zusammen mit anderen Polymeren verwenden.

Auch die Folien und Formkörper werden überall da eingesetzt, wo eine erhöhte Entflammungs- und Brandgefahr besteht. In die Formkörper können, sofern auf deren Transparenz kein Wert gelegt wird, zwecks Erhöhung der Festigkeit etwa anorganische Fasermaterialien wie Glasfasern, Fasern aus Quarz, Asbest und Kohlenstoff in üblichen Mengen eingelagert werden. Beispielhafte Formkörper sind etwa Gehäuse, Konstruktionsteile elektrische Apparate, mechanische Übertragungsteile in Automaten, Hohlkörper, Bauteile in Großrechenanlagen und empfindlichen elektronischen Apparaten.

Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1:

1 000 g Dimethylterephthalat werden mit 720 ml Äthylenglykol in Gegenwart von 230 mg Manganacetat  $\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  als Katalysator unter Stickstoff bei Temperaturen von  $170 - 220^\circ\text{C}$  umgeestert. Nach Beendigung der Methanolabspaltung werden bei  $220^\circ\text{C}$  100 g 2-Carboxyäthyl-methylphosphinsäure (Herstellung nach V.K. Chajrullin et al, *Ž. obšč. Chim.* 37 (1967) Nr. 3, S. 710 - 714) zugesetzt und eingeestert.

Nach Zugabe von 350 mg  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wird das Reaktionsgefäß weiter aufgeheizt, zugleich aber auch langsam evakuiert, so daß ein Druck von 1 Torr bei  $250^\circ\text{C}$  Innentemperatur erreicht wird. Die Polykondensation wird bei 0,2 Torr und  $275^\circ\text{C}$  durchgeführt bis eine relative Viskosität (1 %ige Lösung in Dichlor-essigsäure bei  $25^\circ$ ) von 1,85 vorliegt. Schmelzpunkt  $244 - 248^\circ\text{C}$ , Phosphorgehalt: 1,85 %.

Das Kondensat wurde unter den üblichen Bedingungen aus der Schmelze versponnen und anschließend im Verhältnis 1 : 3,65 verstreckt. Die erhaltenen Fäden wiesen eine Festigkeit von 33 p/tex bei einer Reißdehnung von 35 % auf. Sie wurden zu einem Strickschlauch verarbeitet, mit welchem Färbetests sowie ein Flammtest durchgeführt wurden.

Die Färbung mit den sauren Farbstoffen der Handelsnamen Supranol Echartrot (C.I. Nr. 24 790) Alphanol Echtblau FGLL (C.I. Nr. 62 155) und Lanaperlgelb 3 G (C.I. Nr. 19 025) ergab tiefe Farbtöne.

Der Flammtest wurde nach der Oxygenindex-Methode durchgeführt entsprechend der Prüfvorschrift ASTM D 2863-70. Dabei wurde der Strickschlauch in der entsprechenden Apparatur vertikal angebracht und von oben entzündet. Es



- 16 -

wurde der Sauerstoffgehalt einer künstlichen Sauerstoff/  
Stickstoffatmosphäre bestimmt, bei dem die Probe gerade  
noch brannte.

Es wurde ein Wert von 29 Vol.% O<sub>2</sub> gefunden. Ein entsprechen-  
der Strickschlauch aus unmodifiziertem Polyäthylen-tere-  
phthalat brannte bereits bei einem Sauerstoffgehalt von 20 Vol.%.

#### Beispiele 2 - 8

=====

Der Versuch nach Beispiel 1 wurde wiederholt mit anderen  
Carboxyphosphinsäuren bzw. deren in Polyester-Moleküle einbau-  
fähigen Derivaten. Die Ergebnisse sind in der folgenden  
Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Beispiele 2 - 8:

Beispiel Nr.	Modifizierungsmittel	Darstellung nach:	zugewetzte Menge	rel. <sup>4)</sup> Viskosität	Polyester-Eigenschaften Schmelzpunkt	p-Gehalt	Oxygen-Test am Strickschlauch
2		V.K. Chajrullin et al., <u>Z. obšč. Chim.</u> 38 (1968) Nr. 2, S. 288-292	100 g	1,75	240-242°C	1,9 %	30 Vol. %
3		V.K. Chajrullin et al., <u>Z. obšč. Chim.</u> 37 (1967) Nr. 3, S. 710-714	80 g	1,89	241-245°C	1,8 %	30 Vol. %
4		Gleichzeitig eingereichte Patentanmel- dung P (interne Nr. H05737288)	90 g	1,54	243-245°C	1,25 %	28 Vol. %
5			100 g	1,87	241-243°C	1,4 %	29 Vol. %
6			100 g	1,81	247-249°C	1,4 %	29 Vol. %
7		V.K. Chajrullin et al., <u>Z. obšč. Chim.</u> 37 (1967) Nr. 2, S. 455-460	125 g	1,79	240-244°C	1,7 %	30 Vol. %
8		V.K. Chajrullin et al., <u>Doklady Akad.</u> SSSR 162 (1965) Nr. 4, S. 837-838 oder <u>Z. obšč. Chim.</u> 42 (1972) Nr. 8 S. 1730 - 1733	75 g	1,77	245-247°C	1,3 %	27,5 Vol. %

<sup>4)</sup> gemessen bzw. durchgeführt wie in Beispiel 1 beschrieben

509813/0936

- 17 -

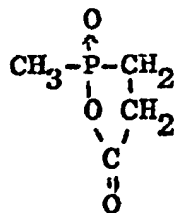
2346787

Beispiel 9:

Der Versuch nach Beispiel 1 wurde wiederholt, indem bei der Umesterung 6 Mol.% DMT durch Dimethylisophthalat ersetzt wurden. Der Polymerschmelzpunkt lag dann bei 236-238°C. Die relative Viskosität betrug 1,82. Strickschläuche aus diesem Material besitzen einen Oxygenindex-Wert von 30 %.

Beispiel 10:

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle der dort verwendeten 100 g 2-Carboxy-äthyl-methyl-phosphinsäure 75 g von deren cyclischen Anhydrid 2-Methyl-2,5-dioxo-1-oxa-2-phospholan



und anstelle von 350 mg  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  300 mg  $\text{GeHPO}_3$  verwendet wurden.

Der rein weiße Polyester, enthaltend 1,5 % Phosphor, wurde in der Kälte zerkleinert. Die reduzierte spezifische Viskosität des Granulats betrug 1,08 (gemessen in Phenol/Tetrachloräthan = 3:2 bei 25°C). Durch Feststoffkondensation in einem rotierenden Gefäß bei 230°C und 0,2 Torr wurde bei einer Kondensationszeit von 8 Stunden die Granulatviskosität auf 1,36 gebracht.

Das Granulat wurde auf einer Spritzgußmaschine zu Platten verspritzt, die Zylindertemperatur betrug 260°/270°/260°C, die Formtemperatur 20°C. Die Platten, mit den Maßen 60 x 60 x 2mm waren transparent und völlig farblos, ihre reduzierte spezifische Viskosität betrug 1,25. Die Schlagzähigkeit der Platten wurde mit einem Falltest geprüft. Hierbei wurden die Platten einer Schlagbeanspruchung derart ausgesetzt, daß

man einen Fallkörper (Fallhammer) von verschiedenen Höhen senkrecht auf die auf einen Rahmen gespannten Platten fallen ließ. Die Spitze des Fallhammers stellte eine Halbkugel mit einem Radius von 10 mm dar; das Gewicht betrug 1 kg. Pro Höhe wurden 10 Platten geprüft. Bei einer angegebenen Fallhöhe von beispielsweise 150 cm reichte die Schlagenergie aus, um 50 % der Platten zum Bruch zu führen. Die Schlagzähigkeit der beispielhaften Platten betrug 200 cm.

Platten, unter denselben Bedingungen erhalten - nur ohne die Phosphor-Modifikationsverbindung mit einer reduzierten spezifischen Viskosität von 1,32 - lieferten, unter denselben Bedingungen geschlagen, eine Schlagzähigkeit von 190 cm.

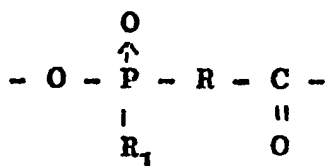
Zur Flammfestprüfung wurde das Granulat bei einer Temperatur zwischen 230 und 250°C mit einem Druck von 80 atm. zu 1,3 mm dicken Platten gepreßt. Daraus wurden Prüfstäbchen mit den Maßen 127 x 12,7 mm geschnitten. Der Brenntest nach ASTM D 635-68 ergab "nicht brennbar", ein Brenntest nach Underwrites Laboratories (UL) Subject 94 "SE 0".

#### Beispiel 11:

Beispiel 10 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von 75 g 2-Methyl-2,5-dioxo-1-oxa-2-phospholan nur 35 g dieser Verbindung zugesetzt wurden. Der Phosphorgehalt betrug dann 0,7 %. Der Brenntest nach ASTM D 635-68 ergab "selbstverlöschend".

PATENTANSPRÜCHE:

1. Lineare Polyester aus Dicarbonsäure- und Diolkomponenten sowie P-haltigen Kettengliedern, dadurch gekennzeichnet, daß die P-haltigen Kettenglieder Struktureinheiten der Formel



sind, welche ca. 3 - 20 Molprozent der Säurekomponente des Polyesters ausmachen, wobei in der Formel

R einen gesättigten, offenkettigen oder cyclischen Alkylen-, einen Arylen- oder einen Aralkylenrest und

R<sub>1</sub> eine Alkylgruppe mit bis zu 6 C-Atomen, eine Aryl- oder Aralkylgruppe bedeutet.

2. Lineare Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den P-haltigen Struktureinheiten

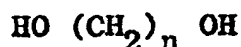
R = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- oder -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- und

R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ist.

3. Lineare Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den P-haltigen Struktureinheiten die Reste R und/oder R<sub>1</sub> ein oder mehrere Heteroatome der Art F, Cl, Br, O und S enthalten.

4. Lineare Polyester nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Heteroatome die Atome von O oder S sind und sich in kettenständiger Stellung befinden.

5. Lineare Polyester nach Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicarbonsäurekomponenten im wesentlichen die Einheiten der Terephthalsäure und die Diolkomponenten im wesentlichen die Einheiten der Diole der allgemeinen Formel

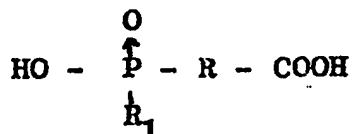


mit  $n = 2 - 10$

oder die des 1.4-Cyclohexandimethanols sind.

6. Lineare Polyester nach Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicarbonsäurekomponenten im wesentlichen die Einheiten der Terephthalsäure und die Diolkomponenten im wesentlichen die Einheiten des Äthylenglykols sind.

7. Verfahren zur Herstellung des linearen Polyesters gemäß Ansprüchen 1-6, durch Umsetzung von zur Bildung hochmolekularer linearer Polyester befähigten Dicarbonsäuren oder von deren Estern mit niederen aliphatischen Alkoholen - vorzugsweise von Terephthalsäure oder Dimethylterephthalat - mit Diolen - vorzugsweise mit Äthylenglykol - und zum Einbau in Polyesterkettenmoleküle befähigten P-Verbindungen in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man als zum Einbau in Polyesterkettenmoleküle befähigte P-Verbindungen Verbindungen der Formel



oder deren Ester mit niederen aliphatischen Alkoholen oder auch deren cyclische Anhydride in einer Menge verwendet, welche ca. 3 - 20 Mol-% der gesamten Säurekomponenten ausmacht, wobei in der Formel

R einen gesättigten offenkettigen oder cyclischen Alkylen-, einen Arylen- oder einen Aralkylenrest und

R<sub>1</sub> einen Alkylrest mit bis zu 6 C-Atomen, einen Aryl- oder Aralkylrest bedeuten,

und sowohl R als auch R<sub>1</sub> noch ein oder mehrere Heteroatome, vorzugsweise der Art F, Cl, Br, O und S, enthalten können.

2346787

8. Fäden, Fasern und Folien, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus dem linearen Polyester gemäß Ansprüchen 1 - 6 bestehen.
9. Fäden, Fasern und Folien, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus dem linearen Polyester gemäß Anspruch 6 bestehen.
10. Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus dem linearen Polyester gemäß Ansprüchen 1-6 durch Verpressen, Spritzguß oder Extrusion hergestellt sind.
11. Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus dem linearen Polyester gemäß Anspruch 6 durch Verpressen, Spritzguß oder Extrusion hergestellt sind.

---

509813/0936